

PCT/KR 2004/001251
RO/KR 27.05.2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함

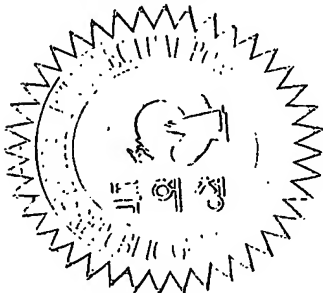
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2004-0029221
Application Number

출원년월일 : 2004년 04월 27일
Date of Application APR 27, 2004

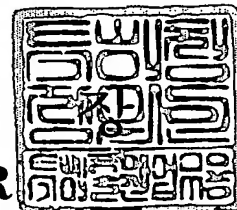
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출원인 : (주)인솔라텍
Applicant(s) INSOLAR-TEC CO., LTD.



2004 년 05 월 27 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서		
【권리구분】	특허		
【수신처】	특허청장		
【제출일자】	2004.04.27		
【발명의 명칭】	태양전지 흡수층의 제조 방법		
【발명의 영문명칭】	METHOD OF MANUFACTURING ABSORBER LAYERS FOR SOLAR CELL		
【출원인】			
【성명】	최인환		
【출원인코드】	4-2001-038044-0		
【대리인】			
【명칭】	특허법인 엘엔케이		
【대리인코드】	9-2000-100002-5		
【지정된변리사】	변리사 오세준		
【포괄위임등록번호】	2004-025791-3		
【발명자】			
【성명】	최인환		
【출원인코드】	4-2001-038044-0		
【우선권주장】			
【출원국명】	KR		
【출원종류】	특허		
【출원번호】	10-2003-0051828		
【출원일자】	2003.07.26		
【증명서류】	첨부		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인 엘엔케이 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	0	면	38,000 원
【가산출원료】	29	면	0 원
【우선권주장료】	1	건	20,000 원
【심사청구료】	10	항	429,000 원

102-29221

출력 일자: 2004/6/3

【합계】	487,000 원
【감면사유】	개인 (70%감면)
【감면후 수수료】	160,100 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 태양 전지 흡수층으로 사용되는 CuInSe_2 및 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막을 화학당량비에 가까운 구조를 갖도록 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 기판 상에 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})_2]$ 전구체를 사용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 InSe 박막을 형성하고, 상기 InSe 박막 상에 $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{DMB})$ 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 Cu_2Se 박막을 형성한 후 상기 Cu_2Se 박막 상에 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})_2]$ 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 CuInSe_2 박막을 제조하는 것이다. 나아가 상기 CuInSe_2 박막 상에 $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu\text{SeMe})_2]$ 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

【대표도】

도 5

【색인어】

태양전지, MOCVD, 전구체

【명세서】

【발명의 명칭】

태양전지 흡수층의 제조 방법 {METHOD OF MANUFACTURING ABSORBER LAYERS FOR SOLAR CELL}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 CuInSe_2 박막의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 흐름도

도 2은 본 발명에 따라 성장된 InSe 박막의 XRD 결과를 나타낸 그래프

도 3은 본 발명에 따라 성장된 Cu_2Se 박막의 XRD 결과를 나타낸 그래프

도 4는 본 발명에 따라 성장된 CuInSe_2 박막의 XRD 결과를 나타낸 그래프

도 5는 본 발명의 제2 실시예에 따른 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 흐름도

도 6은 본 발명에 따라 성장된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막의 XRD 결과를 나타낸 그래프

도 7은 본 발명에 따라 성장된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막에서 $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 비에 따른 격자상수 $2a$ 와 c 의 변화를 나타낸 그래프

도 8은 본 발명에 따라 형성된 CuInSe_2 박막의 조성비를 나타낸 도면

도 9는 본 발명에 따라 형성된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막의 조성비를 나타낸 도면

도 10a 내지 도 10e는 각각 본 발명에 따라 형성된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막 시료 A 내지 E의 SEM 이미지

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 1> 본 발명은 태양 전지 흡수층의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 MOCVD 방법을 사용하여 화학당량비에 가까운 구조를 갖는 CuInSe_2 및 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- 2> CuInSe_2 (이하, "CIS"라고 함) 또는 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (이하, "CIGS"라고 함)의 삼원계 박막은 최근 활발히 연구되고 있는 화합물 반도체 중의 하나이다.
- 13> 이들 CIS계 박막 태양전지는 기존의 실리콘을 사용하는 태양전지와는 달리 10 마이크로 이하의 두께로 제작 가능하고 장시간 사용시 안정적인 특성을 가지고 있다. 또한 실험적으로 최고 변환 효율이 19%로 다른 태양전지에 비해 월등히 뛰어나 실리콘을 대체할 수 있는 저가 고효율의 태양전지로 상업화 가능성이 아주 높다.
- 14> 이에 따라 최근 상업화를 위해서 CIS 박막을 제조하기 위한 다양한 방법들이 보고되고 있다. 그 중 하나가 미국특허 4,523,051호와 같이, 진공 분위기에서 금속원소를 동시에 증발 증착시키는 방법이다. 그러나, 이 방법에서는 값이 비싼 이퓨전 셀(Effusion cell)을 사용하기 때문에 대량 생산 및 대면적화시 비경제적인 문제가 있다. 다른 방법으로는 미국특허 4,798,660호와 같이, Cu-In 전구체를 H_2Se 를 비롯한 셀렌 함유 가스 분위기에서 가열하여 셀렌화(Selenization)하는 방법이다. 그러나, H_2Se 가스는 매우 강한 독성을 가지고 있으므로 대량 생산에는 매우 위험한 공정이다. 기타 전착법(Electrodeposition), 분자선 에피택시

(Molecular Beam Epitaxy) 등의 방법이 제시되고 있으나, 고비용이거나 실험실에서만 제작 가능하여 대량 생산에는 부적합한 문제가 있다.

- > 따라서, 양질의 CIS 박막을 대량 제조하기 위해서는 기존 반도체 공정에서 널리 사용되고 있는 유기금속 화학기상 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; 이하, "MOCVD"라 함)을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- > 그러나, MOCVD는 반도체 산업에서 양질의 박막을 저렴하게 생산할 수 있는 가장 보편화된 기술이지만, 종래의 MOCVD 기술로 CIS 태양 전지를 제조하게 되면 제조 비용 뿐만 아니라 공정이 단순치 않아 양질의 박막을 대량 생산하는 것이 현실적으로 불가능한 어려움이 있다.
- > 더구나 종래에는 CIS 또는 CIGS 박막을 성장시키기 위하여 유리 기판에 몰리브덴(Mo)을 스퍼터링(sputtering)하여 증착하고, 이것을 기판으로 박막을 성장시키는 방법을 사용하였다. 그러나 유리기판은 유연성이 없으므로, 자유로운 변형이 요구되는 상황에는 사용할 수 없는 어려움이 있었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 18> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, MOCVD 방법을 사용하여 화학당량비에 가까운 구조를 갖는 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- 19> 본 발명의 다른 목적은 제조 공정이 간단하고 저비용으로 대량 생산이 가능한 MOCVD 방법에 의해 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- 20> 본 발명의 또 다른 목적은 제조 공정이 인체에 해가 적으며 보다 친환경적인 방법으로 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

- > 본 발명의 또 다른 목적은 변형이 자유로우며 유연성을 가진 태양 전지용 CIS 또는 CIGS 박막을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성】

- > 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예의 CIS 또는 CIGS 박막의 제조방법에 대하여 설명한다.
- > 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 CIS 박막의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.
- 4> 도시된 바와 같이, Mo 소재의 기판 상에 인듐(In) 및 셀레늄(Se)를 포함하는 단일 전구체 즉, $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 를 사용한 MOCVD법에 의해 InSe 박막을 형성한다(S101). Me는 메틸(methyl)을 나타내며, μ 는 Se이 In과 이중으로 브릿지(bridge)된 결합을 하고 있음을 나타낸다. 기판은 일반적으로 사용하는 유리 기판이 아니라 얇고 유연성을 지닌 Mo 소재의 기판을 사용함으로써, 태양 전지를 여러가지 형상으로 변형하는 것이 가능하다.
- 25> 단계 S101에서 형성된 InSe 박막 상에 Cu 1가 전구체 (hfac)Cu(DMB)를 사용한 MOCVD법에 의해 Cu_2Se 박막을 형성한다(S102). (hfac)는 헥사플로로아세틸아세토(hexafluoroacetylaceto)의 약칭이며, (DMB)는 3,3-다이메틸(dimethyl)-1-부텐(butene)의 약칭이다.
- 26> 단계 S102에서 형성된 Cu_2Se 박막 상에 In 및 Se를 포함하는 단일 전구체 즉, $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 를 사용한 MOCVD법에 의해 CuInSe_2 박막을 형성한다(단계 S103). CuInSe_2 박막을 형성하기 위한 전구체인 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 는 단계 S101에서 이용되었던 것과 동일하다.

- 본 발명에서 박막 성장으로 위해 사용된 장치는 저압 MOCVD이다. 본 발명에서 사용된 저압 MOCVD 장치에는 (hfac)Cu(DMB), $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 및 $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 등의 전구체가 들어 있는 버블러(bubbler)가 다수개 장착된다. 이에 따라 각 전구체가 들어 있는 버블러를 순차적으로 활용하므로써, 단일 공정으로 CIGS 박막을 제조하는 것이 가능하다.
- > 도 2는 단계 S101에서 성장된 InSe 박막의 XRD 결과이다. 도시된 바와 같이, β -InSe 구조를 잘 보여주고 있으며 InSe 박막이 잘 성장되어 있음을 알 수 있다.
- > 도 3은 단계 S102에서 성장된 Cu_2Se 박막의 XRD 결과이다. 도시된 바와 같이, 처음의 InSe 박막이 Cu_2Se 박막으로 변화된 것을 알 수 있다. X선 형광장치(XRF)로 확인한 결과, In은 검출되지 않았고 완전히 Cu_2Se 로 되어 있음을 알 수 있었다. 즉, InSe 박막에 (hfac)Cu(DMB) 전구체를 사용한 MOCVD로 Cu를 성장시키면, 원래 있던 In은 사라지고 Cu로 교체되어 Cu_2Se 로 변화되는 것이다.
- 10> 도 4는 단계 S103에서 성장된 CuInSe_2 박막의 XRD 결과이다. 도시된 바와 같이, 성장된 CuInSe_2 박막의 XRD 패턴이 일반적으로 알려진 CuInSe_2 단결정의 패턴과 잘 일치한다. 성장된 박막은 정방정계(Tetragonal) 구조의 단일상을 갖는 박막임을 알 수 있다.
- 31> 도 5는 본 발명의 제2 실시예에 따른 CIGS 박막의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.
- 32> 도시된 바와 같이, 단계 S201 내지 S203은 상기한 CIS 박막 제조공정과 동일하다. 단계 S203에서 형성된 CuInSe_2 박막 상에 갈륨(Ga) 및 Se를 포함하는 전구체 즉, $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 를 사용한 MOCVD법에 의해 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막을 형성한다(단계 S204). $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 는 상기 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu\text{SeMe})]_2$ 에 In 대신 Ga을 대체한 것이다.

- > 성장된 CIGS 박막의 In과 Ga의 조성비에 따른 물성을 분석하기 위하여, 단계 S204에서의 증착 시간을 달리하여 In 과 Ga의 조성비를 조절하므로써, 조성비가 다른 5개의 시료(A, B, C, D, E)를 준비하였다. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막에서 x 즉, $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성비는 X선 형광장치(XRF)로 조사되었으며, 각각 0, 0.062, 0.19, 0.34, 0.96이다.
- ▷ 도 6은 본 제2 실시예에서 성장된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막 A, B, C, D, E의 XRD 결과이다. $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성비에 따라 피크의 위치가 2θ 값이 큰 방향으로 변한다.
- ▷ 도 7은 x 즉, $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성비에 따른 격자상수 2a와 c의 변화를 나타낸 그래프이다. 도시된 바와 같이, x가 증가함에 따라 격자상수 2a와 c가 선형적으로 감소하여 $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성에 따른 격자상수 2a와 c의 변화율은 각각 0.329와 0.602로 큰 차이를 보였다. 또한, CuInSe_2 박막의 격자 상수는 $a=5.77\text{\AA}$, $c=11.54\text{\AA}$ 으로 그루노바(Grunova)의 연구 결과와 매우 잘 일치한다. 성장된 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막에서 x가 가장 큰 값은 0.96(시료 E)인데, 이 경우 $a=5.612\text{\AA}$, $c=10.953\text{\AA}$ 으로 그루노바가 보고한 CuGaSe_2 의 격자상수 $a=5.60\text{\AA}$, $c=10.98\text{\AA}$ 과 잘 일치함을 알 수 있다.
- 36> 도 8 및 도 9는 각각 본 발명의 제1 실시예에 따라 성장된 CIS 박막과 본 발명의 제2 실시예에 따라 성장된 CIGS 박막의 조성비에 대한 도면이다. $(\text{In}+\text{Ga})_2\text{Se}_3$ Cu_2Se 를 잇는 직선과 수직인 직선은 그뢰닝크(Groenink)와 얀세(Janse)에 의해 정의된 것으로, 각각 비분자성(non-molecularity)와 비화학량론성(non-stoichiometry)를 나타낸다. 삼각형 중앙의 원은 $\text{Cu} : \text{In} : \text{Se} = 1 : 1 : 2$ 의 조성비를 가지는 곳이다.
- 37> 도 8의 점들은 실험에 의해 제작된 다수개의 CuInSe_2 시료들을 표시한 것으로, 본 발명에 따라 성장된 CIS 박막은 $\text{Cu} : \text{In} : \text{Se}$ 의 비가 거의 1 : 1 : 2에 가깝게 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한, 도 9의 각 점 B, C, D, E는 $[\text{Ga}]/[\text{In}+\text{Ga}]$ 의 조성비가 각각 0.062, 0.19,

0.34, 0.96인 시료에 대한 것으로, In, Ga의 비를 변화시켜 CIGS 박막을 성장시키더라도 Cu : (In, Ga) : Se의 비가 거의 1 : 1 : 2에 가깝게 형성되어 있음을 알 수 있다.

> 이와 같이, 본 발명에 따라 성장된 CIS와 CIGS 박막은 화학당량비에 매우 근접하게 제조되었음을 보여주고 있다. 즉, 본 발명에 의하면 대량 생산이 가능한 MOCVD 방법으로 원하는 당량비를 가지는 양질의 박막을 어려움 없이 간단히 제조하는 것이 가능함을 알 수 있다. 또한, $[Ga]/[In+Ga]$ 의 비를 원하는 대로 조절하더라도 얻어진 박막의 Cu : In(Ga) : Se 비가 1 : 1 : 2에 가까운 값을 갖도록 할 수 있다.

3> 도 10a 내지 도 10e는 각각 본 발명에 따라 성장된 CIGS 박막의 시료 A, B, C, D, E의 표면을 전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지이다. 모두들 일정한 알갱이의 결정 성장이 관찰되어, $[Ga]/[In+Ga]$ 의 조성비에 무관하게 결정 성장이 잘 되고 있음을 알 수 있다.

40> 또한, 본 발명의 제3 실시예에 의하면, 제2 실시예의 단계 S204에서 사용하는 전구체를 $[Me_2Ga-(\mu SeMe)]_2$ 대신 $[Me_2In-(\mu TeMe)]_2$ 또는 $[Me_2In-(\mu SMe)]_2$ 를 사용함으로써, Se의 일부를 Te, S 등으로 치환시킬 수 있다. 이에 따라 성장된 박막은 $CuIn(Se,S)$ 및 $CuIn(Se,Te)$ 등이다.

41> 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 설명하였으나, 본 발명의 기술 사항은 이에 한정되지 아니한다. 즉, 상기 실시예들에서는 태양 전지용 박막으로 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ 박막(단, $0 \leq x \leq 1$) 및 $CuIn(Se,S)$ 등을 제조하는 공정에 대하여 설명하였으나, 이는 화학 주기율표 상의 I족, III족 및 VI족 원소들 중에서 선택된 원소로 구성된 I-III-VI₂ 화합물 중의 몇 가지 실시예일 뿐이다.

- > 구체적인 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 먼저, 제1 단계로 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체를 사용한 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 III-VI 박막을 형성한다. III족 원소는 In, Ga 또는 Al 등 주기율표에서 3족에 속하는 원소를 모두 포함하며, VI족 원소는 Se, S 또는 Te 등으로 주기율표에서 VI족에 속하는 모든 원소를 포함한다. 따라서, 성장된 III-VI 박막은 InSe, GaSe, AlSe, InS, GaS, AlS, InTe, GaTe 또는 AlTe 등이다.
- 3> 제2 단계로 III-VI 박막 상에 I족 금속(예컨대, Ag 또는 Cu 등)을 포함하는 전구체(1가 또는 2가 전구체를 포함)를 사용한 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 I₂-VI 박막을 형성한다. I족 원소는 Cu 또는 Ag 등 주기율표에서 1족에 속하는 모든 원소를 포함한다. 따라서, 성장된 I₂-VI 박막은 Cu₂Se, Cu₂S, Cu₂Te, Ag₂Se, Ag₂S 또는 Ag₂Te 등이다.
- 14> 제3 단계로 I₂-VI 박막 상에 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체를 사용한 유기 금속 화학 기상 증착법에 의해 I-III-VI₂ 박막을 형성함으로써 본 발명에 의한 태양 전지용 박막을 완성한다. 이때의 III족 및 VI족 원소는 제1 단계의 원소와 동일하다.
- 45> 나아가, 제4 단계로 I-III-VI₂ 박막 상에 또 다른 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체를 사용한 유기금속 화학 기상 증착법에 의해, I-III-VI₂ 박막의 고용체(solid solution)인 화합물 반도체를 제조할 수 있다. 이때 사용된 III족 또는 VI족 원소는 제1 단계 및 제3 단계에서 사용된 것과는 다른 원소이다. 이에 따라, 얻어진 박막은 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, CuIn_{1-x}Al_xSe₂, CuGa_{1-x}Al_xSe₂, AgIn_{1-x}Ga_xSe₂, AgIn_{1-x}Al_xSe₂, AgIn_{1-x}Ga_xSe₂, CuIn(Se,S)₂, CuGa(Se,S)₂, AgIn(Se,S)₂, AgGa(Se,S)₂, CuIn(Se,Te)₂, CuGa(Se,Te)₂, AgIn(Se,Te)₂, AgGa(Se,Te)₂, CuIn(S,Te)₂, CuGa(S,Te)₂, AgIn(S,Te)₂ 및 AgGa(S,Te)₂ 등이 있다.

- > 따라서, 본 발명의 기술 사상은 임의의 I-III-VI₂ 화합물 및 이들의 고용체(solid solution) 화합물을 제조하는 방법을 개시하는 것으로 해석되어야 한다.
- > 본 발명의 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체는 제1 내지 제3 실시예의 [Me₂(III)-(μ(VI)Me)]₂ 타입의 전구체에 한정되지 않고, 본 발명에서 제시되지 않은 여러가지 타입의 다른 전구체도 가능할 것임은 당업자에게 자명하다. 그 이유를 간단히 설명하면, 주기율표 상의 동일 족의 원소가 갖는 화학적 특성은 서로이 유사하므로 다른 타입의 전구체를 사용하더라도 모두 유사한 결과가 나타날 것이기 때문이다. 마찬가지로 Cu를 포함하는 전구체도 (hfac)Cu(DMB)에 한정되는 것은 아니다.

【발명의 효과】

- 8> 이와 같이 본 발명에 의하면 간단한 성장 조건의 조절로서 원하는 당량비를 가지는 양질의 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 등의 태양전지용 박막을 제조하는 것이 가능하다.
- 19> 또한 본 발명에 의하면 제조 공정이 간단하고 저비용으로 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 등의 태양전지용 박막을 대량 생산할 수 있다.
- 50> 또한 본 발명에 의하면 태양 전지용 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 박막의 제조를 위한 전구체로 독성이 비교적 약한 화합물을 사용하므로, 제조 공정을 보다 안전하고 친환경적으로 할 수 있다.
- 51> 또한 본 발명에 의하면 기판으로 유연성을 지닌 금속을 사용하여, 태양 전지의 변형이 자유로우며 그 활용도를 높일 수 있다.
- 52> 앞에서 설명되고 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의

기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하므로, 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호 범위에 속하게 될 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

기판 상에 I-III-VI₂ 화합물 박막을 제조하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 방법에 있어서,

상기 기판 상에 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 III-VI 화합물 박막을 형성하는 제1 단계;

상기 III-VI 화합물 박막 상에 I족 금속을 포함하는 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 I₂-VI 화합물 박막을 형성하는 제2 단계; 및

상기 I₂-VI 화합물 박막 상에 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 I-III-VI₂ 화합물 박막을 형성하는 제3 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 제3 단계의 I-III-VI₂ 화합물 박막 상에 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 I-III-VI₂ 화합물 박막을 형성하는 제4 단계를 더 포함하며,

상기 제4 단계의 III족 원소는 상기 제1 및 제3 단계의 것과는 다른 III족 원소인 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 제3 단계의 I-III-VI₂ 화합물 박막 상에 III족 및 VI족 원소를 포함하는 단일 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 I-III-VI₂ 화합물 박막을 형성하는 제4 단계를 더 포함하며,

상기 제4 단계의 VI족 원소는 상기 제1 및 제3 단계의 것과는 다른 VI족 원소인 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항 내지 제3항에 있어서,

상기 제1 및 제3 단계의 전구체는 $[\text{Me}_2\text{In}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 인 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항 내지 제3항에 있어서,

상기 제2 단계의 전구체는 $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{DMB})$ 인 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 6】

제2항에 있어서,

상기 제4 전구체는 $[\text{Me}_2\text{Ga}-(\mu \text{SeMe})]_2$ 인 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 7】

제2항에 있어서,

상기 I-III-VI₂ 화합물 박막은

CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, CuIn_{1-x}Al_xSe₂, CuGa_{1-x}Al_xSe₂, AgIn_{1-x}Ga_xSe₂, AgIn_{1-x}Al_xSe₂, AgIn_{1-x}Ga_xSe₂로 구성된 그룹에서 선택된 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 8】

제3항에 있어서,

상기 I-III-VI₂ 화합물 박막은 CuIn(Se,S)₂, CuGa(Se,S)₂, AgIn(Se,S)₂, AgGa(Se,S)₂, CuIn(Se,Te)₂, CuGa(Se,Te)₂, AgIn(Se,Te)₂, AgGa(Se,Te)₂, CuIn(S,Te)₂, CuGa(S,Te)₂, AgIn(S,Te)₂ 및 AgGa(S,Te)₂로 구성된 그룹에서 선택된 것을 특징으로 하는 I-III-VI₂ 화합물 박막의 제조 방법.

【청구항 9】

기판 상에 In 및 Se를 포함하는 단일 전구체를 사용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 InSe 박막을 형성하는 단계;

상기 InSe 박막 상에 Cu 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 Cu₂Se 박막을 형성하는 단계; 및

상기 Cu₂Se 박막 상에 단일 In 및 Se를 포함하는 단일 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 CuInSe₂ 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지 흡수층의 제조 방법.

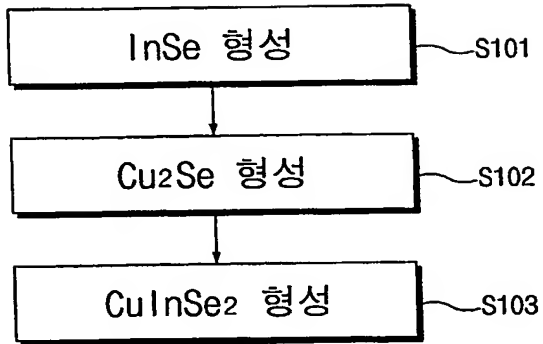
【청구항 10】

제9항에 있어서,

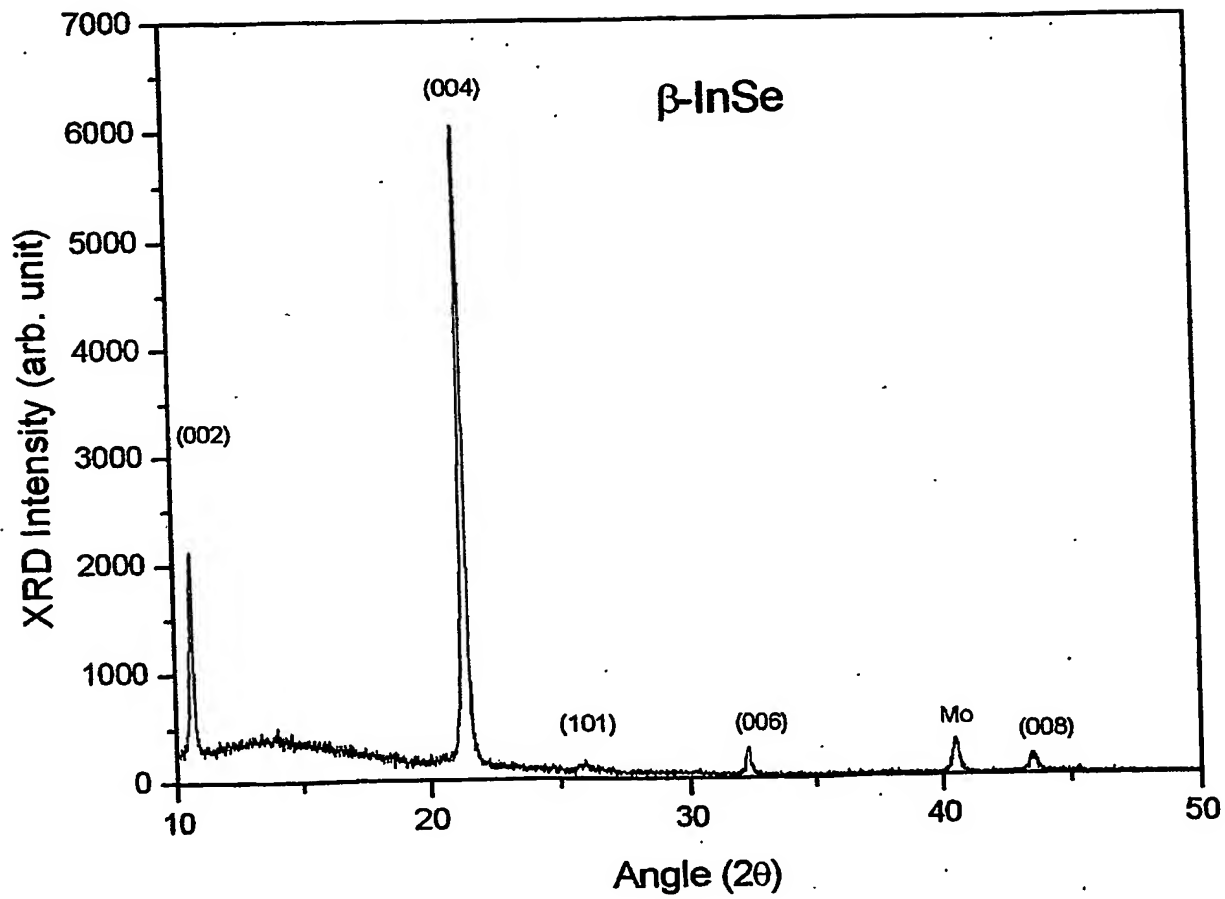
상기 CuInSe_2 박막 상에 Ga 및 Se을 포함하는 단일 전구체를 이용한 유기금속 화학기상 증착법에 의해 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 박막을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지 흡수층의 제조 방법.

【도면】

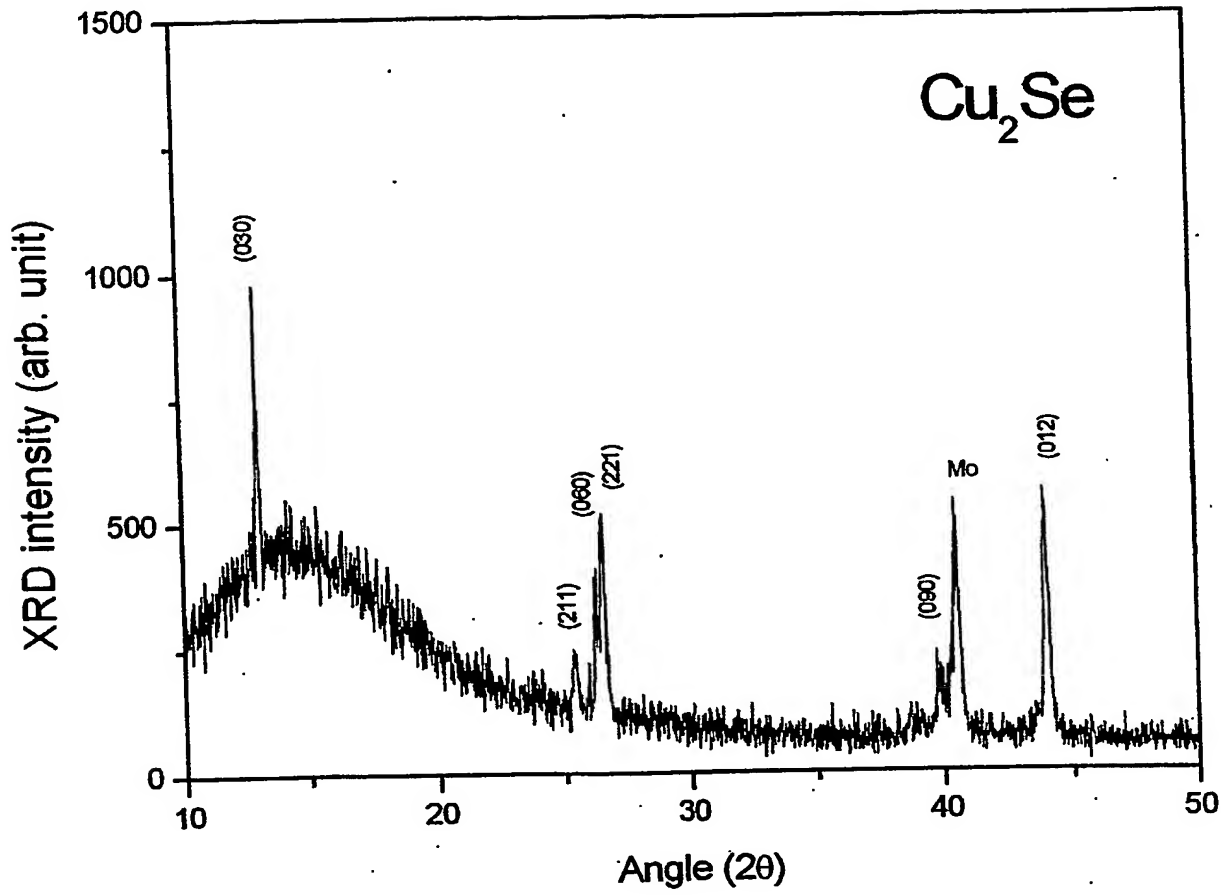
【도 1】



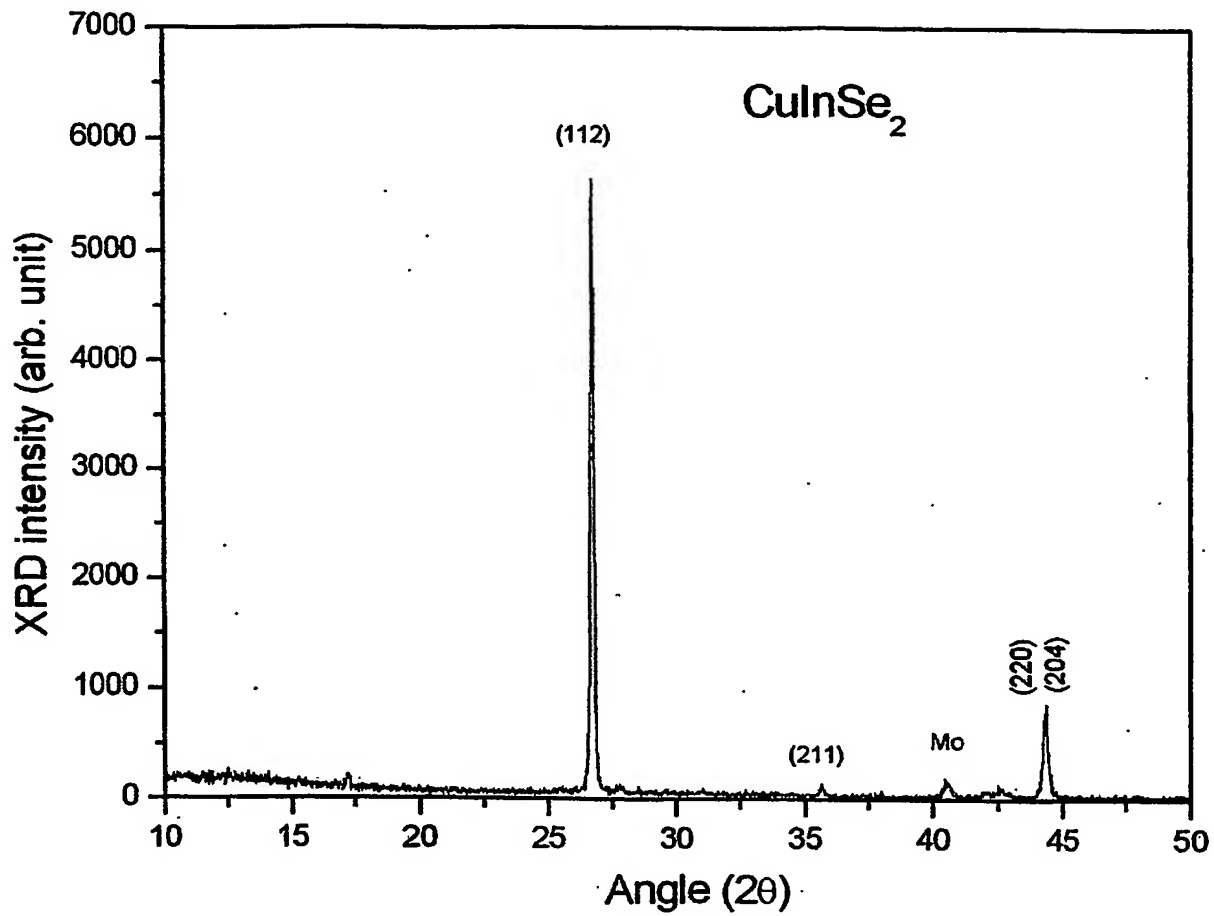
【도 2】



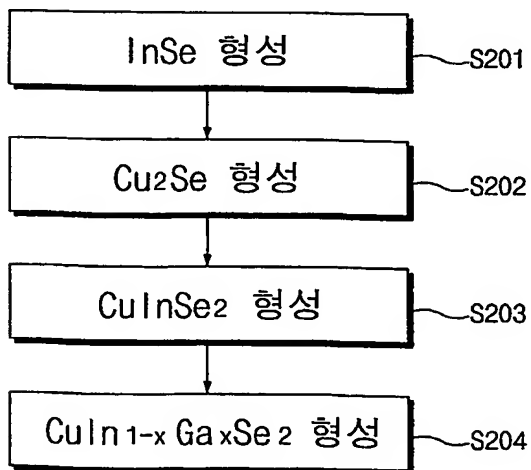
【도 3】



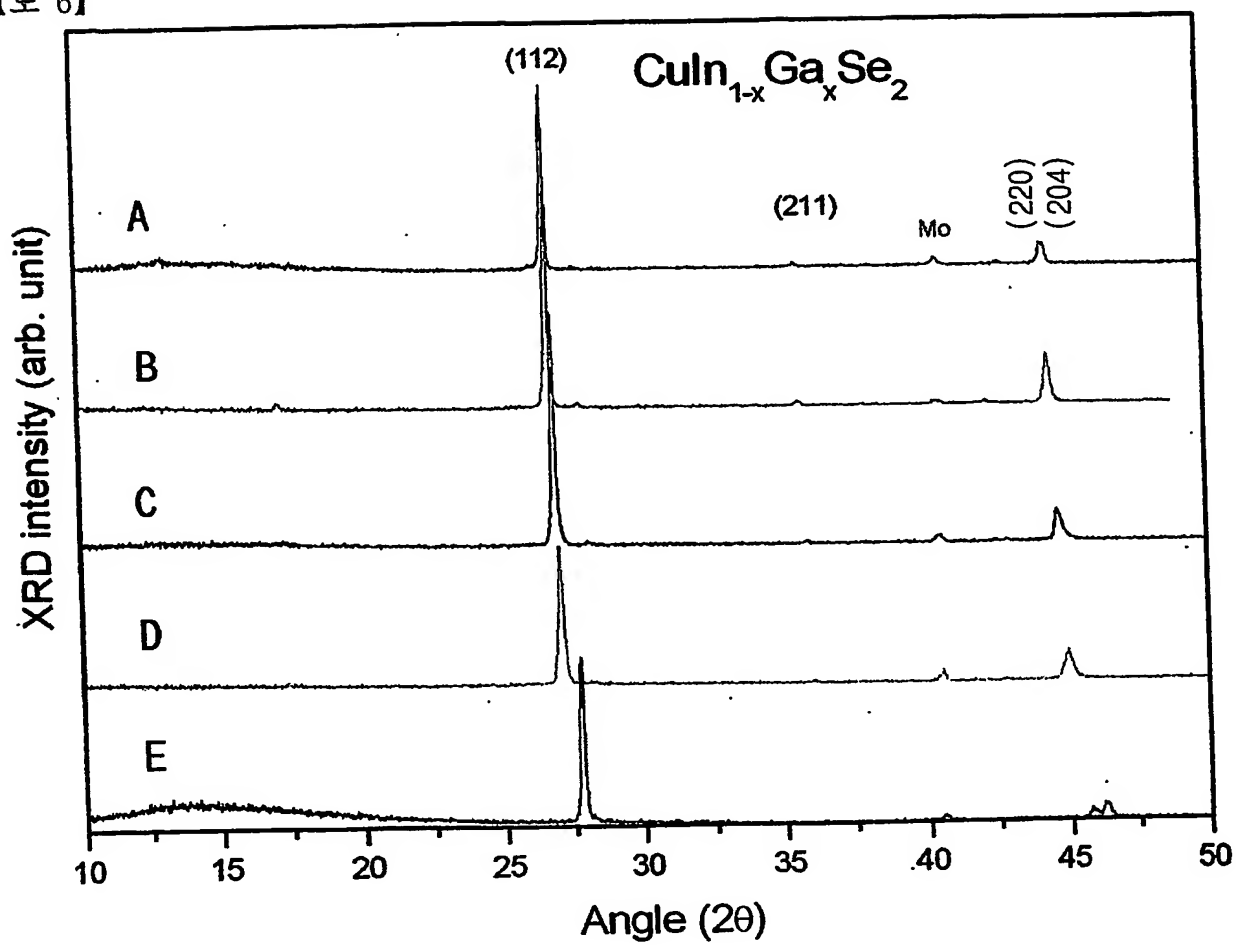
【도 4】



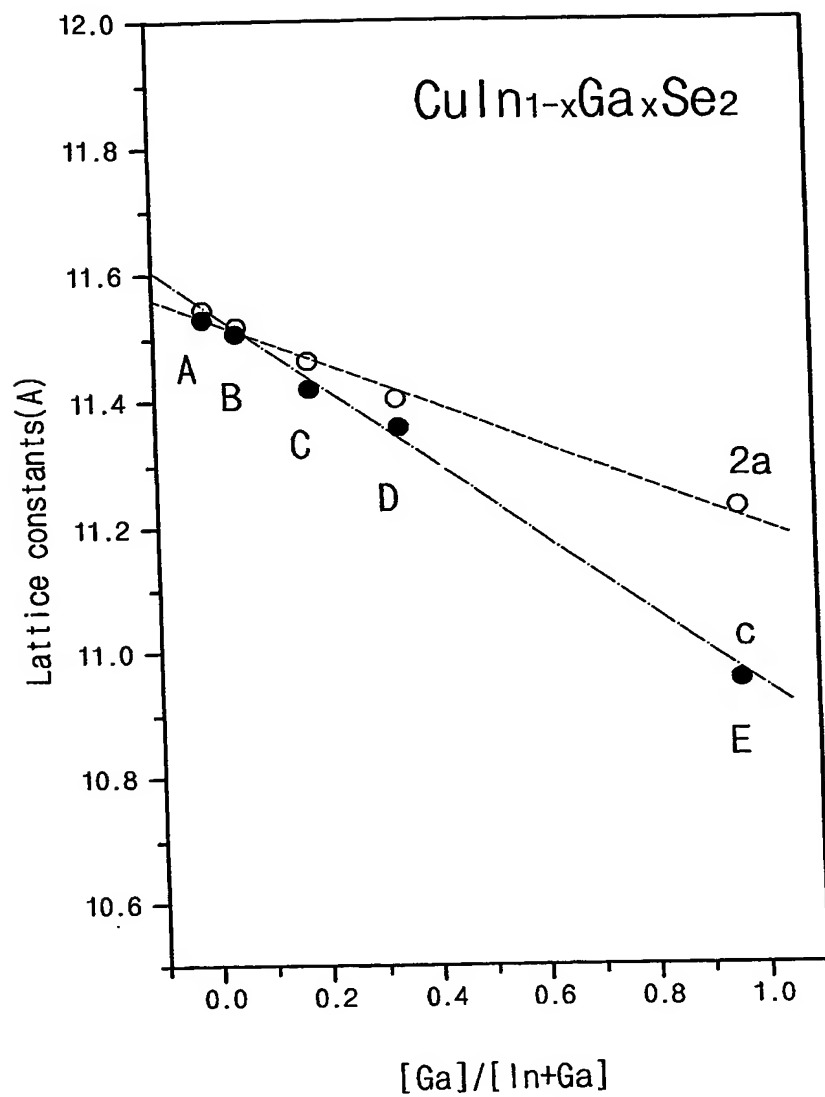
【도 5】



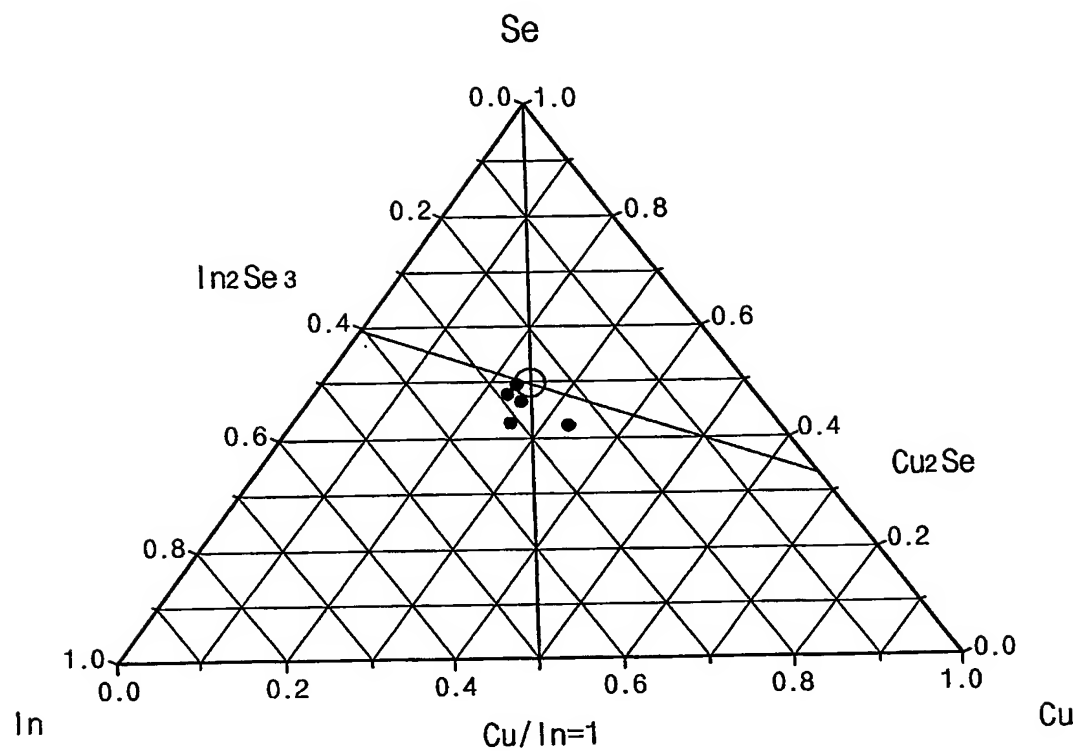
【도 6】



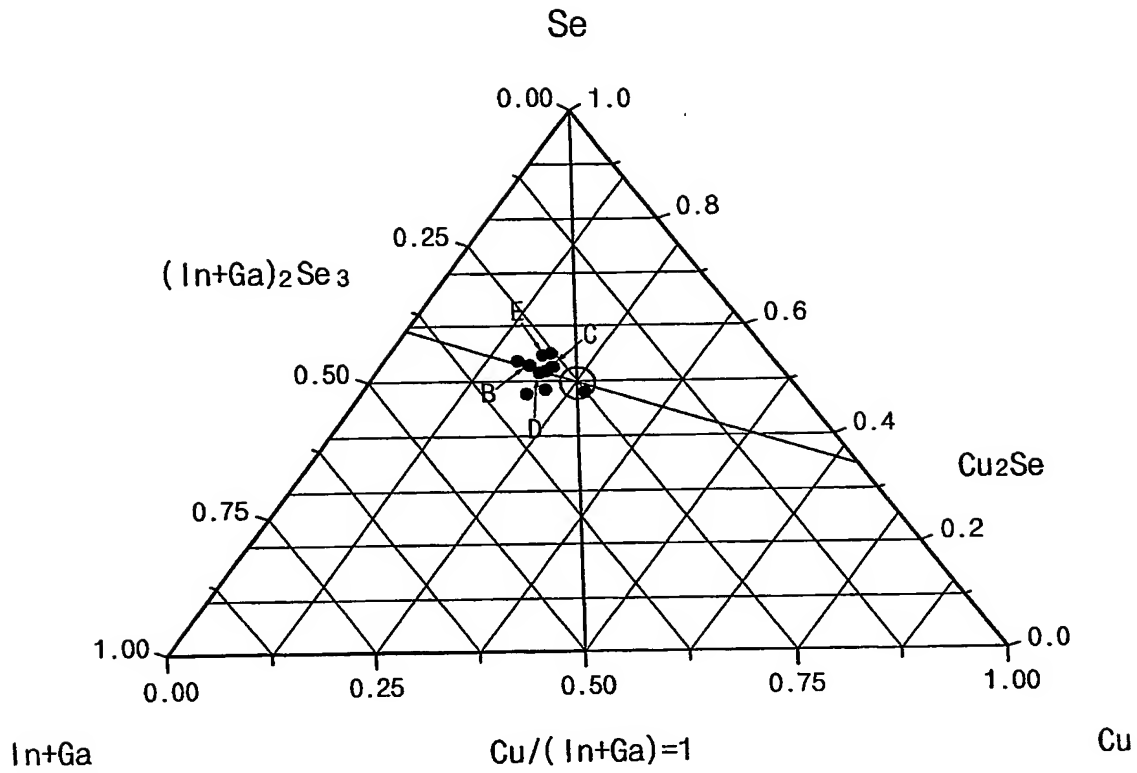
【도 7】



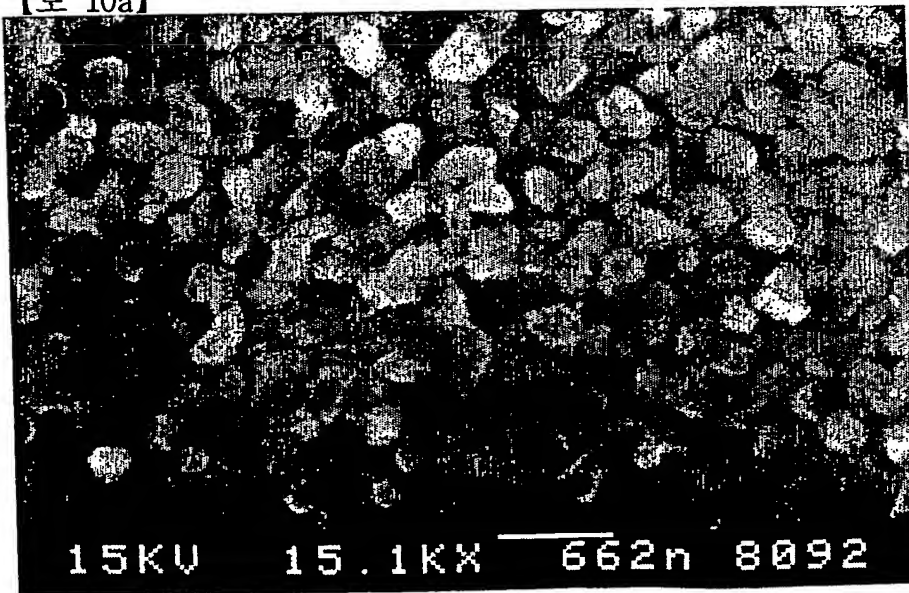
【도 8】



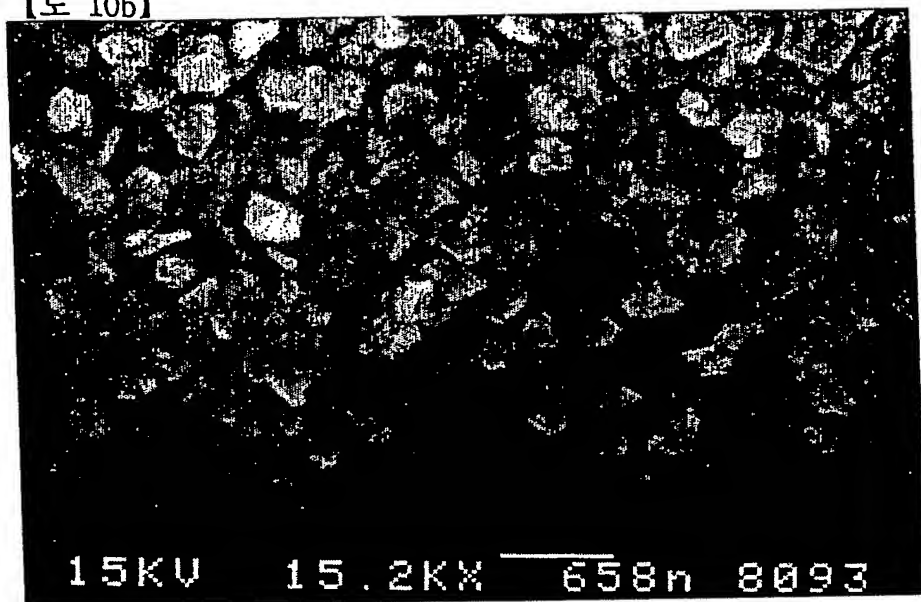
【도 9】



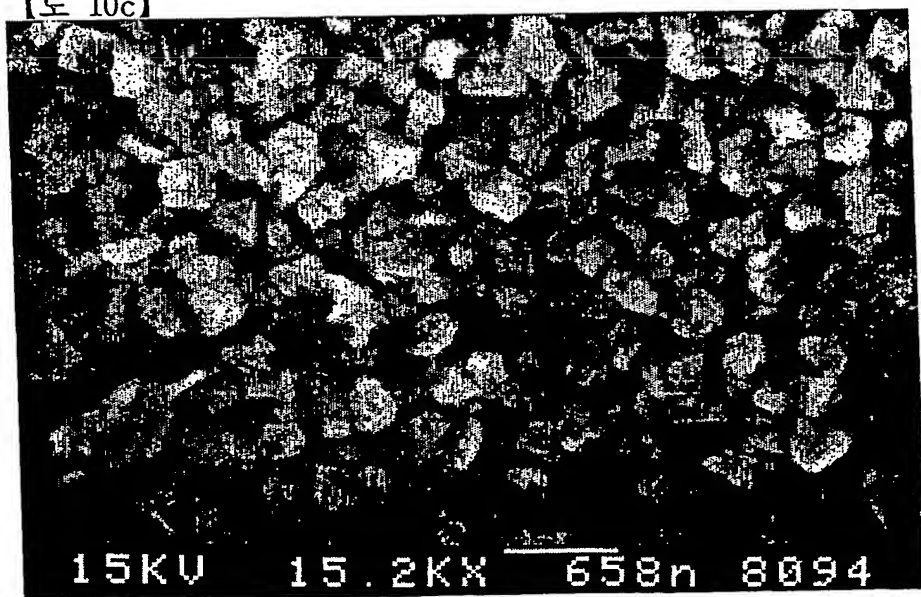
【도 10a】



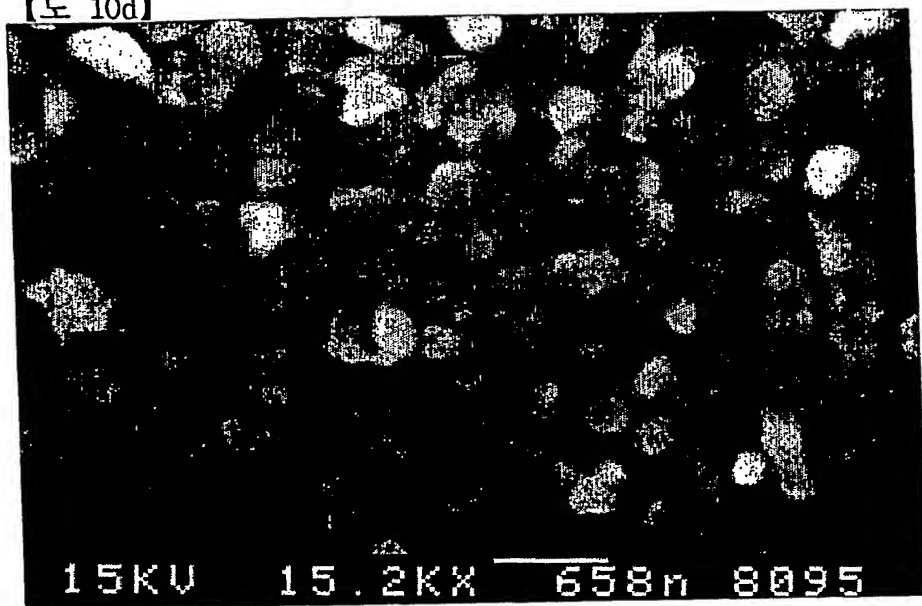
【도 10b】



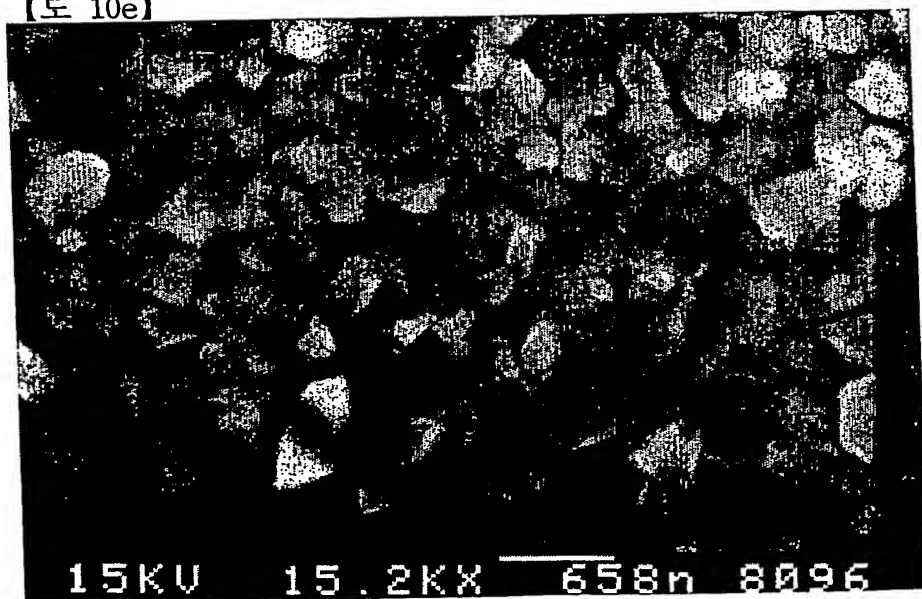
【도 10c】



【도 10d】



【도 10e】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.